

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61081405 A

TITLE: MOLDED ARTICLE OF POLYVINYL ALCOHOL CONTAINING REACTIVE SILICON GROUP AT END

PUBN-DATE: April 25, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TERADA, KAZUTOSHI

SATO, TOSHIAKI

YAMAUCHI, JUNNOSUKE

OKAYA, TAKUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KURARAY CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59204580

APPL-DATE: September 28, 1984

INT-CL (IPC): C08F008/42, C08F008/12 , C08F016/06 , C08L029/06

US-CL-CURRENT: 525/60, 525/62

ABSTRACT:

PURPOSE: A molded article having improved strength characteristics as film, sheet, etc., comprising a polyvinyl alcohol (PVA for short) containing a reactive silicon group obtained by hydrolyzing a specific silyl group, at the end of the molecule.

CONSTITUTION: A PVA polymer containing a reactive silicon group obtained by hydrolyzing a silyl group shown by the formula ( $R<SP>1</SP>$  is  $1\sim 20C$  hydrocarbon;  $R<SP>2</SP>$  is  $1\sim 20C$  alkoxy, acyloxy, phenoxy, or alkylphenoxy which has substituent group containing 0, respectively;  $n$  is  $1\sim 3$ ), at the end of the molecule, is molded to give the aimed molded article. The PVA polymer, for example, is obtained by polymerizing radically a vinyl ester such as vinyl acetate, etc. in the presence of a thiol compound such as 3-(trimethoxysilyl)-propylmercaptan, etc. to give a polyvinyl ester, saponifying the polyvinyl ester and hydrolyzing simultaneously the silyl group.

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-81405

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)4月25日

C 08 F 8/42

7167-4J

8/12

7167-4J

16/06

6946-4J

C 08 L 29/06

6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 末端に反応性硅素基を含有するポリビニルアルコール系成形物

⑪ 特 願 昭59-204580

⑫ 出 願 昭59(1984)9月28日

⑬ 発 明 者 寺 田 和 俊 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑭ 発 明 者 佐 藤 寿 昭 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑮ 発 明 者 山 内 淳 之 介 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑯ 発 明 者 岡 谷 卓 司 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑰ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地  
 ⑱ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

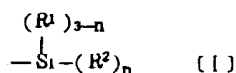
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

末端に反応性硅素基を含有するポリビニルアルコール系成形物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記〔1〕式で示されるシリル基を、加水分解した反応性硅素基を分子末端に含有するポリビニルアルコール系重合体よりなることを特徴とする成形物。



〔ただし、 $R^1$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～20のアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基またはアルキルフェノキシ基、(ここでアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基は酸基を含有する置換基を有していてもよい。)より選ばれる基であり、 $n$ は1～3の整数である。〕

(2) 末端に反応性硅素基を含有するポリビニルアルコール系重合体が重合度50以上の重合体であ

る特許請求の範囲第1項記載の成形物。

(8) 〔1〕式のシリル基の $n$ が2以上である特許請求の範囲第1項記載の成形物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (A) 本発明の技術分野

本発明は強度特性に優れたポリビニルアルコール系成形物に関する。さらに詳しくは末端に反応性硅素基を有する特定のポリビニルアルコール系重合体を用いることにより、水系溶液の形で成形乾燥等により水分を除去することにより、末端の反応性硅素基の反応により、高分子化さらには架橋することができ、強度のすぐれた特徴を有する成形物を提供するものである。

## (B) 従来技術

通常のポリビニルアルコール系重合体(以下ポリビニルアルコールのことをPVAと略称することがある。)を常法により水溶液の形で成形、乾燥した繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、ベルト、発泡体等の成形物は、その強度が大きく、かつ吸湿性、結露防止性、帯電防止性、耐

油性、ガスバリアー性にすぐれるなどの特徴を生かして広範に使用されている。これらPVA成形物は通常水溶液の形で乾式法、湿式法などで成形し、水分を乾燥等により除去し、必要に応じて熱処理する成形加工法により製造される。

#### (C) 発明が解決しようとする問題点

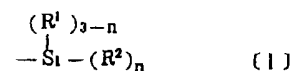
成形加工時のコスト、加工性からはPVAの重合度を下げて、水溶液粘度を下げ、あるいはPVA濃度を高くすることが望ましい。しかし重合度を下げると成形物の強度が低下するので好ましくなく、重合度を下げても強度の低下しない、言いかえれば同一重合度でより強度の高いPVA成形物が望まれている。通常のPVAでは重合度200以下のものから強度特性の高い成形物をえることは困難であつた。

#### (D) 問題点を解決するための手段

本発明者らはより強度のすぐれたPVA系成形物、あるいはより低重合度でも(より低水溶液粘度でも)強度の高い成形物のえられるPVA系重合体について鋭意検討した結果、末端に反応性の

珪素基を有するポリビニルアルコール系重合体(末端珪素PVAと略称することがある。)を用い水溶液の形で成形加工することにより、従来のPVAよりも強度特性のすぐれた成形物がえられることを見出し本発明を完成するに到つた。

本発明で用いられる末端珪素PVAとしては、下記〔I〕式で示されるシリル基を、加水分解した反応性の珪素基を分子末端に有するPVA系重合体をすべて包含するものである。



[ただし、 $R^1$ は炭素数1~20の炭化水素基、より好ましくは炭素数1~10の炭化水素基であり $R^2$ は炭素数1~20のアルコキシ基、フェノキシ基およびアルキルフェノキシ基またはアシロキシ基、(アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基、アシロキシ基は酸基を含有する置換基を有していても良い。)  $n$ は1~3の整数である。]

ここで $n$ は3または2が好ましく、特に3のも

のが珪素基の反応性が大きく好ましい。

上記シリル基をアルカリ、酸あるいは水のみで加水分解することによりアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基は、比較的容易にOH基、OM(Mはアルカリ金属あるいはアンモニウム基など)となり、反応性の珪素基となる。ここでPVA主鎖と反応性珪素基の結合は特に制限はないが、加水分解や加熱により分解し難い基であることが望ましい。

本発明の末端珪素PVAはビニルアルコール単位( $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ )を含む水溶性の重合体をすべて包含するものである。なお本発明で言う水溶性とは完全に水に溶解するもの以外に一部不溶物を含むが水に分散できる水分散性のものも包含する。しかし、本発明の効果をより効率よく発揮させるためにはビニルアルコール単位が50モル%以上、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む重合体が望ましい。

ビニルアルコール単位以外の成分単位について

重合体が水溶性もしくは水分散性であれば特に限はない。例えばビニルエステル単位、エチレン、プロピレン等のオレフィン単位、アクリル酸、タクリル酸、またはその塩、アミド、エステルなどのビニル単位等が挙げられる。

本発明の末端珪素PVAの重合度は種々のものを用いることができる。ただし末端珪素基の反応による高分子化さらには架橋による強度の向上が合度1000以下、とりわけ600以下、[水溶液の極限粘度( $\eta$ )を30℃で測定し、桜田式より求めた重合度(桜田式:  $\log P = 1.613 \times \log \frac{[\eta] \times 10^4}{8.33}$ )]より顕著であり、好ましい。しかし重合度があり低すぎると架橋の効率が低下するため好ましくなく、重合度としては50以上が好ましい。

本発明の末端珪素PVAの製造法としてはシリル基を加水分解した珪素基が分子末端に導入されPVAがえられる方法であれば制限はない。例えば加水分解により本発明の反応性の珪素基を与えるシリル基を含有するチオール化合物共存下に酸ビニル等のビニルエステル類をラジカル重合

し、えられる末端にシリル基を有するポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル類をけん化し、ビニルエステル単位のけん化と同時にシリル基を加水分解する方法、あるいはチオ酢酸共存下に酢酸ビニル等のビニルエステル類をラジカル重合し、えられるポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル類をけん化することによりえられる末端にHS基を有するPVAにシリル基を有するビニルモノマー例えばビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどを附加反応させメトキシシリル基を加水分解し珪素基とする方法でも製造することができる。

特に前者の製造法が簡便で好ましいが、末端にシリル基を効率良く導入するためには重合系中のシリル基を有するチオール化合物のビニルエステルモノマーに対する濃度をできるだけ一定に保持することが望ましい。該チオール化合物の連鎖移動定数が大きいため、例えば該チオール化合物とビニルエステルモノマーを混合し、そのまま該チオール化合物を後添加することなくバッチ重合す

ると、該チオール化合物が急酸に消費され、なくなつてしまい、重合率が進むに従い末端にシリル基を含まないポリビニルエステルが多量に副生する。従つてこれをけん化したPVAも末端に反応性の珪素基を有しないPVAが多量に混入したPVAしかえられず好ましくない。従つて末端に効率良く珪素基が導入されたPVAをえるためには重合中に消費されるシリル基含有チオール化合物を後添加により補給し、ビニルエステルモノマーに対する濃度を一定に保持することが好ましい。

また連続重合法により一定の該チオール化合物とビニルエステルを連続的に重合槽へ供給し重合溶液を連続的に抜き取る方法も重合系中の該チオール濃度を一定に保持することができ、末端にシリル基を効率よく導入できるので好ましい。

末端にシリル基を有するチオール化合物として

$$\begin{array}{c} (R^1)_{3-n} \\ | \\ -Si-(R^2)_n \end{array}$$
 はHS基及び

( $R^1$ は炭素数1~20の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1~20のアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基またはアルキルフ

エノキシ基、(ここでアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基は酸素を含有する置換基を有していてもよい)、 $n$ は1~3の整数。)を含む化合物が使用される。

例えば3-(トリメトキシシリル)プロピルメルカプタン、3-(トリエトキシシリル)プロピルメルカプタン、2-(トリメトキシシリル)エチルメルカプタン、3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピルメルカプタン、3-(モノメトキシジメチルシリル)-プロピルメルカプタン等が挙げられる。

ビニルエステルの重合は通常のラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。重合に際しては重合系の粘度を下げる目的で適当な溶媒を用いることができる。重合温度、時間は適宜選択することができる。重合終了後、未重合の残存ビニルエステルモノマーを分離除去した後、えられた末端にシリル基を有するポリビニルエステルを常法によりけん化する。通常メタノール等のアルコール中、塩基性あるいは酸性触媒を加えけん化する方法が好

ましい。ビニルエステル単位のけん化度は触媒量、けん化時間、温度等のけん化条件を適宜選択することにより制御できる。このけん化反応の際末端

$$\begin{array}{c} (R^1)_{3-n} \\ | \\ -Si-(R^2)_n \end{array}$$
 の $-Si-(R^2)_n$ 基の $R^2$ が大部分加水分解され、

$$\begin{array}{c} (R^1)_{3-n} \\ | \\ -Si-(OM)_n \end{array}$$
 ( $M$ は水素、アルカリ金属、またはアンモニウム塩等)となり、本発明の末端に珪素基を有するPVAがえられる。この分解の割合はアルカリ量を多くすると大となる。

なおビニルエステルの重合時に共重合可能な不飽和単量体を共存共重合させ、けん化することにより末端珪素PVA系共重合体をえることができる。例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、α-ヘキセン等のオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和酸、およびそのアルカリエステル、アルカリ塩、(メタ)アクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアクリルアミド、アルキルビニルエーテル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパ

ンスルホン酸等のスルホン酸含有単量体及びそのアルカリ塩、トリメチル-2-(1-(メタ)アクリルアミド-1,1-ジメチルエチル)アンモニウムクロリド等のカチオン性単量体があげられる。

更にビニルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等のシリル基含有不飽和単量体を少く共重合することも出来る。しかしこの場合は得られる末端珪素PVAの水溶性が阻害されない範囲にすることが好ましい。シリル基含有不飽和単量体を共重合し主鎖中にシリル基を導入する方法ではシリル基の導入がランダムに行なわれるため分子間でシリル基の含量が不均一となり、けん化したPVAとして平均の導入量よりも珪素基導入量の多いポリマー成分が生成する。その結果末端と主鎖に多くの珪素基を含むPVAは珪素基間の反応架橋も多く生成するためと思われるが水に不溶となる。このため珪素基間の反応により生成した結合を分解するアルカリ化合物例えば水酸化ナトリウム等を添加する必要がある、成形物の表面にアルカリ化合物がブリードしたり、また成形物

が着色するなどの欠点があるので共重合により導入する珪素基は水に不溶にならない少量にすることが好ましい。

本発明の末端に珪素基を有するPVAは水のみで溶解できるのが大きな特徴であり、珪素基成分を分子鎖中に共重合で導入したものと大きく異なる点である。この両者の差は後述の実施例5と比較例6で具体的に説明するが以下のことが考えられる。つまり本発明の末端珪素PVAは珪素基とPVAの水酸基との反応が主体となり、珪素基間の反応が少ないため珪素基による架橋結合が水中で比較的容易に分解し、溶解するのに対し、共重合体中の珪素基は珪素基間の反応が多く、水中でも分解し難いため、水には溶解し難くなる欠点があるものと考えられる。

本発明の成形物とは末端に珪素基を有するPVAを溶解した水溶液から乾式法、あるいは湿式法で水分を除去、成形したフィルム、シート、ベルト、パイプ、チューブ、発泡体、繊維などの成形物を包含するものである。

例えば該末端珪素PVA水溶液をドラム上あるいはベルト上に流延し乾燥することにより成形したフィルム、水分を吸収含水させた該末端珪素PVAを加熱融解半溶解した高濃度水溶液をスリット、ノズル等の口金から押出した後、乾燥することにより成形したフィルム、シート、パイプ、チューブ、ベルト、繊維などの成形物、該末端珪素PVA水溶液を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等の塩水溶液中に押し、凝固成形した後、乾燥するいわゆる湿式成形することにより成形したフィルム、繊維、また成形時に発泡剤あるいは成形後抽出できる成分例えばでんぷん、ポリエチレングリコール等の水に易溶性のポリマーを混合して混合成形し、発泡させるか成形後水洗により易水溶性ポリマーを抽出除去する方法等により成形した発泡体等が挙げられる。

成形に際しては本発明の末端に珪素基を有するPVA以外に他の水溶性のポリマー、例えば通常のPVA、他の変性PVA、でんぷんなど、および顔料、可塑剤、潤滑剤、消泡剤、防汚剤、紫外線吸収剤等の添加剤を必要に応じて、本発明の目的

を阻害しない範囲で添加することができる。

更に乾燥後必要に応じて熱処理すると強度が上昇し好ましい。熱処理温度としては100℃以上好ましくは130℃以上が望ましい。上限としては220℃以下好ましくは200℃以下が望ましい。熱処理時間としては数秒以上で、熱処理効果が認められる時間が適宜選ばれる。通常低温では長時間、高温では時間を短くすることが望ましい。

#### (E) 作用及び発明の効果

本発明は末端に特定の反応性珪素基を有するPVAよりなる成形物で、該PVAの末端珪素基が水溶液系ではほとんど反応架橋していないが、成形し水が除去されると珪素基が反応架橋し高分子化する特性を有し、その結果、水に容易に溶解し同一重合度の末端に珪素基のない通常のPVAより強度特性のすぐれた成形物となるという優れた特徴を有するものである。

すなわち水溶液系ではより重合度の低い、低粘度あるいは高ポリマー濃度にてできる特徴があり、成形物にすると強度特性が高いものがえられると

いう特有の効果がある。

本発明の成形物が強度特性がすぐれる理由は十分解明されてはいないが、本発明の末端反応性硅素基の特異な反応性によるものと思われる。すなわち末端反応性硅素基は水中では解離し、あまり反応していないが、乾燥等により水分が除去されるに従いPVAのビニルアルコールの水酸基と反応し、一部は硅素基同士が反応し、高分子化架橋するものと考えられる。すなわち本発明の成形物は末端硅素基の反応により架橋し、ジメチルスルホキシドのような非プロトン溶剤に不溶となるが、その架橋結合は水中では加水分解し、解離し溶解する。このような特異な反応性を有する末端硅素PVAを用いることにより初めて、水溶液粘度が低く、かつ強度特性のすぐれた成形物がえられたのである。

次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれによつてなんら限定されるものではない。なお実施例中、特にことわりのないかぎり「 $\mu$ 」および「部」はいずれも重量規準を意味す。

るポリ酢酸ビニルの40%メタノール溶液を得た。この重合体のメタノール溶液を40℃で攪拌しながら、この中に酢酸ビニル単位に対して5モル%の水酸化ナトリウムを溶解したメタノール溶液を添加してケン化反応を行なつた。得られた白色ゲルを粉砕し、メタノールで十分に洗浄した後、乾燥して末端に硅素基を有するPVAを得た。得られたPVAの末端硅素基の構造を重水中で核磁気共鳴スペクトル分析したところ $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ のメトキシ基は認められず $\text{HOSi}$ 又は $\text{NaOSi}$ になつてゐることがわかつた。得られたPVAは1%水溶液の $30^\circ\text{C}$ における相対粘度( $\eta_{\text{rel}}$ )が1.263〔重合度216(根田の式より算出)〕であり、酢酸ビニル単位のケン化度は99.2モル%であつた。

#### 実施例2～5

チオールの初期添加量及びチオールの後添加量を変えた以外は実施例1と同様にして各種重合度の、末端に硅素基を有するPVAを得た。チオールの初期添加量及びチオールの後添加量、得られたPVAの重合度、ケン化度をまとめて表1に示

#### (1) 末端硅素PVAの調整

##### 実施例1

攪拌機、温度計、チンガス導入管、凝縮冷却器およびチオール化合物添加装置を付した反応容器中に酢酸ビニル2400部、メタノール500部を仕込み、攪拌しながら系内をチンガス置換した後、内温を60℃まで上げた。この系に3-(トリメトキシシリル)プロピルメルカプタン2.4部を加え(チオールの初期添加と称することにする)、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.87部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。重合開始後3時間にわたつて連続的に3-(トリメトキシシリル)プロピルメルカプタン2.7部(チオールの後添加と称することにする)を溶解したメタノール溶液80部を添加した。3時間重合を継続した後、重合を停止した。この時点における系内固形分濃度は40.9%〔重合率51.0%〕であつた。

メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル単量体を追い出した後、シリル基を末端に有す

す。

##### 実施例6

実施例1の3-(トリメトキシシリル)プロピルメルカプタンのかわりに3-(ジエトキシメチルシリル)プロピルメルカプタンを用いた以外は実施例1と同様にして末端に硅素基を有するPVAを得た。用いたチオールの量とPVAの重合度、ケン化度を表1に示す。

表 1

	用いたチオール の 名 称	チオールの当量 添加量(重量部)	チオールの当量 添加(重量部)	重合度	ケン化度 (モル%)
実施例1	3-(トリメトキシシリル) プロピルメルカプタン	2.40	27.0	216	99.2
実施例2	同上	1.10	13.0	446	99.6
実施例3	同上	0.42	4.6	718	99.5
実施例4	同上	0.17	1.8	1080	99.7
実施例5	同上	0.14	67.6	98	99.3
実施例6	3-(ジエトキシ-メチル シリル)プロピルメルカプ タン	1.23	13.8	451	98.8
比較例1	2-メルカプトエタノール	0.75	8.2	224	98.7
比較例2	同上	0.25	2.8	450	99.5
比較例3	同上	0.13	1.5	710	99.4
比較例4	同上	0.07	0.8	1050	99.4
比較例5	同上	1.95	21.4	102	99.5

39.9% (重合率50.0%)であつた。

メタノール蒸気の導入により酢酸ビニル単量体を追い出した後、分子内にシリル基を含むポリ酢酸ビニル共重合体の40%メタノール溶液を得た。この重合体のメタノール溶液を40℃で攪拌しながら、この中に酢酸ビニル単位に対して5モル%の水酸化ナトリウムを溶解したメタノール溶液を添加してケン化反応を行なつた。得られた白色ゲルを粉砕し、メタノールで十分に洗浄して未反応のビニルトリメトキシシラン等の不純物を除去した後、乾燥して分子内に珪素基を有するPVAを得た。このもののケン化度は99.4モル%であつた。

得られたPVAは水に不溶であつて、可溶化するには少量のアルカリの添加が必要であつた。このPVAに対し2.5%の水酸化ナトリウムを添加した水溶液(ポリマー濃度1%)の30℃における相対粘度( $\eta_{rel}$ )は1.157〔重合度101(板田の式より算出)〕であつた。また、Si含量の分析(原子吸光法)の結果、分子内に珪素基がビニル

#### 比較例1～5

実施例1～5の3-(トリメトキシシリル)プロピルメルカプタンのかわりに2-メルカプトエタノールを用いた以外は実施例1と同様にして末端に珪素基を有しないPVAを得た。用いた2-メルカプトエタノールの量とPVAの重合度、ケン化度を表1に示す。

#### 比較例6

攪拌機、温度計、チッ素ガス導入管、逆流冷却器およびチオール化合物添加装置を付した反応容器中に酢酸ビニル2400部、メタノール500部及びビニルトリメトキシシラン39部を仕込み、攪拌しながら系内をチッ素置換した後、内温を60℃まで上げた。この系に2-メルカプトエタノール1.95部を加え、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.57部をメタノール100部に溶解した溶液を添加し重合を開始した。重合開始後3時間にわたつて連続的に2-メルカプトエタノール21.4部を溶解したメタノール溶液80部を添加した。この時点における系内固形分濃度は

アルコール単位に対して1.0モル%含まれていることがわかつた。したがつて、このPVAは平均的には1分子につき1個の珪素基を含んでおり、実施例5の末端珪素PVAと平均重合度及び平均珪素基含量が同等であることがわかる。実施例5の末端珪素PVAは水に可溶であつて、一万本比較例6の珪素基を分子内に含むPVAは水に不溶であることから、珪素基を末端に導入することの有用性が明らかとなつた。

#### 実施例7

重合度200、ケン化度98.5モル%の末端に-SH基を有するPVA(-SH基含量 $3.5 \times 10^{-4} \text{g/g}$ )の10%水溶液100部に3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(MPESS)1.12部(-SH基の1.1モル倍量)を添加した後、1/2N NaOH水溶液を加えて溶液のpHを9に調節し、室温で10時間攪拌した。この溶液の一部を取つて-SH基量をヨードメトリー法で測定したところ-SHはほとんど認められず、なくなつてゐることがわかつた。

一方上記MPESを加えずに同様の処理をしても-SHはほぼ全量残っており-SHはMPESとの反応により消失していることがわかった。

上記反応液を大量のアセトン中に投入し、凝固沈殿したポリマーをアセトンでよく洗浄して精製乾燥した。このポリマーを重水に溶解した溶液について核磁気共鳴スペクトル分析したところ残存MPESは認められなかったが、MPESが-SH基に付加した切片の存在が認められた。また $\text{Clb-CH}_2\text{-O-Si}$ 基は認められず $\text{HO-Si}$ 基または $\text{NaOSi}$ になっていることがわかった。そしてSi含量の分析(原子吸光法)の結果末端に硅素基を $3.3 \times 10^{-4}$  eq/g含むPVAがえられていることがわかった。上記反応水溶液を後記のフィルム成形用サンプルとした。

#### 実施例 8

実施例 1 とまったく同様にしてシリル基を末端に有するポリ酢酸ビニルの40%メタノール溶液を得た。この重合体のメタノール溶液を40℃で撈拌しながら、この中に酢酸ビニル単位に対して

65%RH下に4日間放置した。フィルムの厚みは100~150μであつた。

得られたPVAフィルムに対し、オートグラフ(島津製作所DSC-5000型)にて引張り速度500mm/分で引張試験を行なつて、表2に示される如き結果を得た。表2の結果より本発明の末端硅素PVAからなるフィルムが、同一重合度の通常PVAからなるフィルムに比して強度、ヤング率、比タフネスが大きく、強度特性がすぐれていることが明らかである。

1モル%の水酸化ナトリウムを溶解したメタノール溶液を加えてケン化反応を行なつた。得られた白色ゲルを粉砕し、メタノールで十分に洗浄した後、乾燥して末端に硅素基を有する部分ケン化PVAを得た。得られたPVAのケン化度は88.0モル%であつた。

#### 比較例 7

比較例 1 と同様にして得られたシリル基を末端に有しないポリ酢酸ビニルの40%メタノール溶液を用いて、実施例 8 と同様の方法で、末端に硅素基を有しない部分ケン化PVAを得た。得られたPVAのケン化度は88.2モル%であつた。

#### (ロ) 末端硅素PVAの成形および成形物の性能

(1) 実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 5 のPVA5部に水95部を加えて加熱溶解し、PVAの5%水溶液を得た。これらの水溶液及び実施例 7 の水溶液をPETフィルム上に流延し、4日間室温にて放置して水分を自然蒸発せしめ、PVAのフィルムを得た。PETフィルムよりはがしたPVAフィルムを160℃で10分間熱処理した後、20

表 2

使用したPVA	重合度	フィルム性能			
		最大強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸度 (%)	ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	比タフネス (注1)
実施例 1 で得られたPVA	216	3.77	45	70	100
実施例 2	446	3.98	60	72	141
実施例 3	718	4.06	85	68	203
実施例 4	1080	4.29	100	63	241
実施例 5	98	2.95	31	58	56
実施例 6	451	3.84	54	71	124
実施例 7	200	3.67	44	69	95
比較例 1	224	2.21	30	48	40
比較例 2	450	2.75	75	52	112
比較例 3	710	3.45	93	53	176
比較例 4	1050	4.04	103	58	234
比較例 5	102	0.95	12	43	19

(注1) 試料の切断に要したエネルギー(強度×伸度)をS-Sカーブより読み取り、試料の断面積で割った値の相対値。実施例 1 を100として示す。



(Ⅱ) 実施例 8 及び比較例 7 の部分ケン化 P V A 1.5 部に水 8.5 部を加えて加熱溶解し、部分ケン化 P V A の 1.5 % 水溶液を得た。この水溶液からドラム製膜機 (ドラム温度 70℃、2 回重ね塗り) を用いてフィルムを作製した。このフィルムを 20℃、65%RH 下に 4 日間放置した。フィルムの厚みは約 100μm であった。

得られた P V A フィルムに対し、オートグラフ (油圧製作所) SC-5000 型) にて、引張り速度 500mm/分 で引張試験を行なつて表 3 に示される如き結果を得た。表 3 より本発明の末端硅素 P V A からなるフィルムは部分ケン化物とした場合も同一重合度の通常 P V A からなるフィルムに対し強度特性がすぐれていることが明らかである。

表 3

	重合度	フ イ ル ム 性 能			
		最大強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸度 (%)	ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	比タフネス (注1)
実施例 8	216	3.12	65	56	80
比較例 7	224	2.03	74	33	38

(注1) 試料の切断に要したエネルギー (強度×伸度) を S-S カーブより読み取り、試料の断面積で割つた値の相対値。前記の表 1 の実施例 1 の値を 100 として示す。

(Ⅲ) 実施例 1 で製造した末端硅素 P V A を加熱溶解し 2.0 % 水溶液を調整した。これを紡糸原液とし、90℃に保持しながら 0.08mmφ の孔径で 100 ホールの金板から飽和芒硝浴 (428g/L、温度 40℃、pH3.0) 中へ紡糸し、第 1 ローラ速度 4 m/分 で紡糸した。さらに湿潤時 3 倍延伸し、150℃で 10 分乾燥し、続いて 190℃で乾燥延伸を 2.5 倍として、全延伸率を 7.5 倍とした。さらに 195℃で 10 分熱処理を行ない、繊維 3 デニールの繊維をえた。

この繊維の乾燥強度は 6.5 g/デニール、乾燥伸度 12 % であり、対照として末端硅素基を含まない通常の P V A (比較例 1 の P V A) を上記と全く同様に紡糸、延伸、熱処理した繊維 (乾燥強度 4.0 g/デニール、乾燥伸度 10 %) よりすぐれることがわかった。